



Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálové inženýrství

Katedra chemie

Studium termoanalytických vlastností iontových kapalin metodou
termogravimetrické analýzy

Study of thermoanalytical properties of ionic liquids using
method of thermogravimetry

Autor práce:

Kateřina Plevová

Vedoucí práce:

Ing. Silvie Vallová, Ph.D.

Ostrava 2017

Zadání bakalářské práce

Student: **Kateřina Plevová**
Studijní program: B3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: 3909R014 Procesní inženýrství a metody kontroly kvality
Téma: Studium termoanalytických vlastností iontových kapalin metodou termogravimetrické analýzy
Study of thermoanalytical properties of ionic liquids using method of thermogravimetry
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše k dané problematice.
2. Volba, popř. syntéza, vhodné skupiny iontových kapalin.
3. Posouzení termické stability vybraných vzorků metodou termogravimetrické analýzy.
4. Zhodnocení získaných experimentálních výsledků.

Seznam doporučené odborné literatury:


1. Wasserscheid, P., Stark, A. Handbook of Green Chemistry: Volume 6“ Ionic Liquids; Wiley, 2010.
2. Štarha, P., Trávníček, Z. Termická analýza [online]; Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. (http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf).
3. Maton, C., De Vos, N., Stevens, Ch. V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanismus and analysis tools. Chemical Society Reviews 42 (2013).

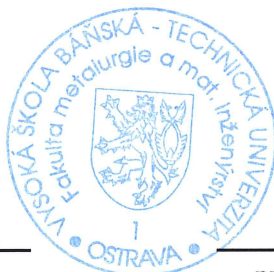
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Silvie Vallová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017


prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám.

Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.
- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

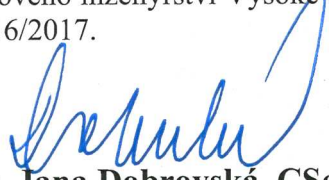
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 11. 2016


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- беру на ве́доміі, же Высoкá школа ба́ньскá – Техни́кá универзита Ostrava (дále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́доміі, же оdevздáнііі své бакалářскé práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

MÍSTOPŘÍSEŽNÉ PROHLÁŠENÍ

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracovala samostatně.

V Ostravě 15. 5. 2014

..... Katerina Plevová

Podpis (jméno a příjmení studentky)

Poděkování

Touto cestou děkuji Ing. Silvii Vallové, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky a doc. Ing. Petru Pánkovi, CSc. za vedení při přípravě vzorků a jeho rady při psaní bakalářské práce.

Abstrakt

Iontové kapaliny (IL) představují skupinu látek s možností širokého uplatnění. Pro svou nízkou toxicitu jsou označovány jako „green solvents“. Jejich použití při potlačování hořlavosti materiálů byla věnována zatím jen malá pozornost. Bakalářská práce je zaměřena na přípravu bromidů 1-alkyl-3-methylimidazolia, jejich charakterizaci a testování jako potenciálních retardérů hoření dřeva (smrk ztepilý). Ke studiu vlivu IL na termickou degradaci dřeva bylo použito termogravimetrie. Vzorková základna byla rozšířena o dříve na katedře připravené bromidy pyridinia, chinolinia, isochinolinia a 1,2,3,4-tetrahydrochinolinia.

Klíčová slova: iontové kapaliny, retardéry hoření, termická stabilita termogravimetrie

Abstract

Ionic liquids represent group of compounds with a wide range of application. They are called "green solvents" because of their low toxicity. A little attention is paid to their use as fire retardants. Bachelor thesis is focused on preparation and characterisation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides and their testing as wood fire retardants. Thermogravimetry was used as the testing method. Sample base has been extended by ionic liquids, which were prepared earlier at the department of chemistry: pyridinium, chinolinium, isochinolinium and 1,2,3,4-tetrahydrochinolinium bromides.

Key words: ionic liquids, fire retardant, thermal stability, thermogravimetry

Obsah

1	Úvod	10
2	Dřevo	11
2.1	Stavba a chemické složení dřeva	11
2.1.1	Majoritní složky dřeva	13
2.1.2	Minoritní složky	15
2.2	Termolýza dřeva	16
2.2.1	Termolýza celulózy a hemicelulóz	17
2.2.2	Termolýza ligninu	17
2.3	Retardéry hoření	17
2.3.1	Halogenové retardéry hoření	18
2.3.2	Retardéry na bázi dusíku	19
3	Iontové kapaliny	20
3.1	Vlastnosti a použití	20
3.2	Syntéza iontových kapalin	20
3.2.1	Syntéza podpořená ultrazvukem	21
3.2.2	Syntéza podpořena mikrovlnným zářením	21
3.3	Působení iontových kapalin na dřevo	22
3.4	Iontové kapaliny jako retardéry hoření	24
4	Termická analýza	25
4.1	Termogravimetrická analýza (TGA)	26
4.2	Termická stabilita iontových kapalin	27
5	Experimentální část	30
5.1	Materiály a chemikálie	30
5.2	Příprava bromidů 1-alkyl-3-methylimidazolia	31
5.3	Stanovení obsahu vody	32
5.4	Příprava vzorků pro TGA	34
5.5	Podmínky měření	34

5.6	Vyhodnocení TG a DTG křivky	34
6	Výsledky a diskuze	37
6.1	Stanovení vody	37
6.2	Vliv impregnace	37
6.3	Vyhodnocení termogravimetrické analýzy	39
6.3.1	Vlivl délky alkylového řetězce na termickou stabilitu	40
6.3.2	Vliv kationtů na termickou stabilitu	40
7	Závěr	42
	Seznam použité literatury	43
	Seznam obrázků	47
	Seznam tabulek	48
	Seznam zkratek	49

1 Úvod

Dřevo je a v nejbližší budoucnosti zřejmě zůstane jedním z nejpoužívanějších stavebních a konstrukčních materiálů. Přes své výborné konstrukční vlastnosti (snadná opracovatelnost, nekoroduje, má výhodný poměr mezi pevností a hmotností konstrukce) má i některé nedostatky omezující rozsah jeho použití. Jedná se zejména o malou odolnost proti napadení biotickými škůdci (houby, plísně, hmyz) a jeho snadná zápalnost a hořlavost.

Iontové kapaliny představují skupinu látek s možností širokého uplatnění. Pro svou nízkou toxicitu jsou označovány jako „green solvents“. Jejich použití při potlačování hořlavosti materiálů byla věnována zatím jen malá pozornost. Kombinace insekticidního účinku a snížení hořlavosti zároveň se jeví jako zajímavé řešení.

Předložená práce vznikla v návaznosti na řešení projektu SYNION (MPO ČR) na katedře chemie FMMI VŠB-TU Ostrava. Na tomto pracovišti byla v minulosti připravena řada látek, které můžeme označit jako iontové kapaliny, mnohé jsou celosvětově unikátní.

Cíl práce:

Studium termické stability dřevní hmoty smrku ztepilého (*Picea abies*) impregnované solemi dialkylimidazolia jako potencionálními retardéry hoření. Sledování degradace dřevní hmoty s využitím metod termické analýzy.

Dílčí cíle:

1. Příprava a charakterizace vybraných solí dialkylimidazolia
2. Navržení a ověření postupu impregnace dřevní hmoty solemi dialkylimidazolia
3. Vyhodnocení termické degradability dřevní hmoty metodou termické analýzy

2 Dřevo

Dřevo je jako materiál používáno již od pravěku. Jedním z nejznámějších způsobu využití je získávání tepelné energie spalováním. Dřevo díky svým vlastnostem jako je specifická pevnost, dobrá opracovatelnost a nízká hmotnost, je významným konstrukčním materiálem. Ne všechny jeho vlastnosti jsou však výhodné.

Dřevo je náchylné na biotické i abiotické typy degradace. Proti napadení parazity (rostlinnými i živočišnými) stromy produkují obranné látky. Oproti tomu jiné organické i anorganické složky dřeva fungují jako stimulatory pro růst dřevokazných hub. Ke zhoršení mechanických vlastností může docházet i při samotném růstu dřevin, kdy vznikají suky a další kazy [1].

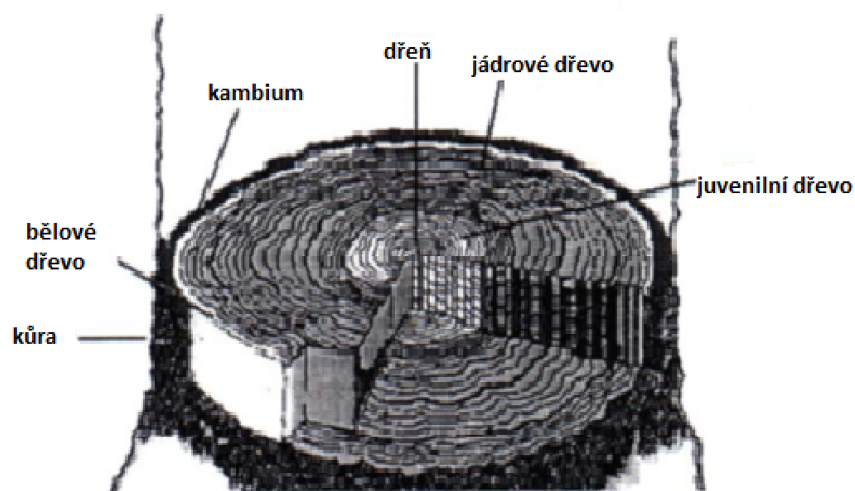
Z abiotických degradačních faktorů se na vlastnostech dřeva ve velké míře podílí voda. Mechanické vlastnosti dřeva stejného druhu se liší v závislosti na obsahu vody ve dřevě. Taktéž při sušení může docházet ke vzniku kazů (praskliny, zkroucení dřeva). Výrazné změny fyzikálních a chemických vlastností dřeva jsou způsobeny poškozením stavebních látek dřeva chemickou nebo termickou degradací [1].

Mimo funkce paliva a konstrukčního materiálu nachází dřevo a jeho složky uplatnění ve farmacii, potravinářství, výrobě papíru nebo koželužství. Možnosti využití dřevin ve velké míře závisí na typu dřeviny a na místě původu, protože tyto faktory mají velký vliv na složení dřeva [2,3].

2.1 Stavba a chemické složení dřeva

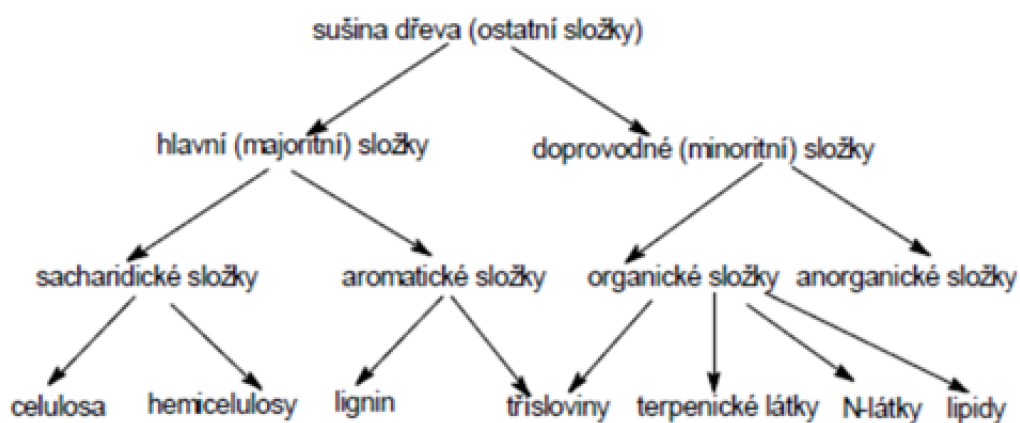
Na obrázku 1 je znázorněn průřez kmene stromu, na kterém jsou vyznačeny hlavní růstové části stromu.

Kmen je chráněn proti vnějším vlivům kůrou a lýkem. Následuje část zvaná kambium, ve které vznikají nové buňky dřeva. Nové buňky kůry rostou směrem k vnějšímu okraji, zatímco buňky dřeva rostou směrem dovnitř. Bělové dřevo umožňuje transport vody a živin od kořenů k větvím. Bělové dřevo se postupně přeměňuje na jádrové dřevo. Buňky jádrového dřeva tvoří schránky pro odpadní produkty a již nerostou. Ve středu kmene je možné pozorovat juvenilní dřevo a dřev. Juvenilní dřevo je nejmladší dřevo. Obecně tvoří jen malou část kmene. Dřev se nachází v samém středu kmene a je paprskovitého nebo kruhového tvaru [3].



Obr. 1: Průřez kmene stromu [3].

Výše je popsáno složení kmene stromu a nyní k samotnému složení dřeva. Dřevní hmota se skládá z velkého množství převážně organických látek. Pro schématické znázornění jednotlivých složek je nejjednodušší pomyslně oddělit vodu od sušiny. Dřevní hmotu zcela zbavenou vody můžeme získat jen při laboratorním normovaném sušení. Schématické složení sušiny je zobrazeno na obrázku 2 [2].



Obr. 2: Schéma složení dřeva [2].

Elementární složení absolutně suchého dřeva je 49,4 % uhlíku, 6,2 % vodíku, 44,2 % kyslíku a 1 % dusíku. Ostatní prvky většinou nedosahují 1 %. Vysoký obsah kyslíku má za následek nižší výhřevnost a spalné teplo dřeva než u uhlí [2]. Složení dřeva se liší u různých druhů stromů, nejvýraznější rozdíly se týkají minoritních složek dřeva.

2.1.1 Majoritní složky dřeva

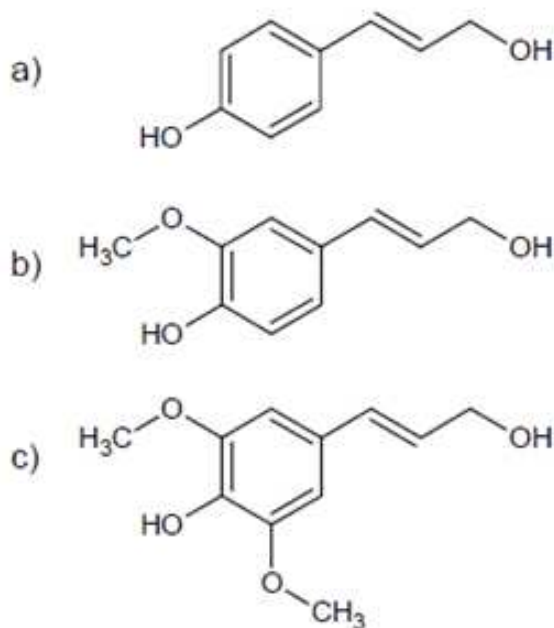
Z celkové hmoty sušiny je 90-97 % tvořeno ligninem, celulórou a hemicelulórami. Zastoupení těchto látek se mění během růstu dřeva.

Lignin

Lignin je heterogenní biopolymer obsahující fenyylpropanové jednotky odvozené od tří prekurzorů - monolignolů, jejichž strukturní vzorce jsou uvedeny na obrázku 3. Lignin je nejvýznamnější aromatickou látkou dřeva. Mezi jeho funkce patří zpevňování buněčných stěn (dřevnatění), spojuje dřevní buňky, brání pronikání vody do buněk xylemu a podílí se na transportu vody [4].

Zastoupení ligninu v poměru k celulóze se mění v průběhu růstu stromu. V mladém dřevě je jeho obsah nižší než ve dřevě zralém. Obecně platí, že listnaté dřeviny obsahují méně ligninu (16-29 %) než jehličnaté dřeviny (27-37 %). Se změnou obsahu se mění i jeho struktura [2].

Lignin je velmi citlivý na fyzikální a chemické procesy, proto jej nemůžeme izolovat ve stejné podobě, v jaké se vyskytuje ve dřevě. Původní nezměněný lignin je nazýván protolignin. Zastoupení prvků v ligninu se udává v rozmezí 58-63 % uhlíku, 30-35 % kyslíku a 4,9-6,5 % vodíku [2].

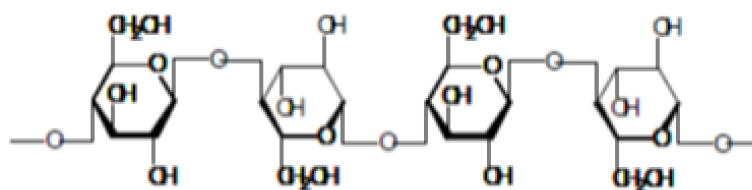


Obr. 3: Prekurzory ligninu: a) p-kumarylalkohol, b) koniferylalkohol a c) sinapylalkohol [4].

Sacharidické složky

Mezi sacharidické látky dřeva patří jeho dvě základní stavební složky: celulóza a hemicelulózy.

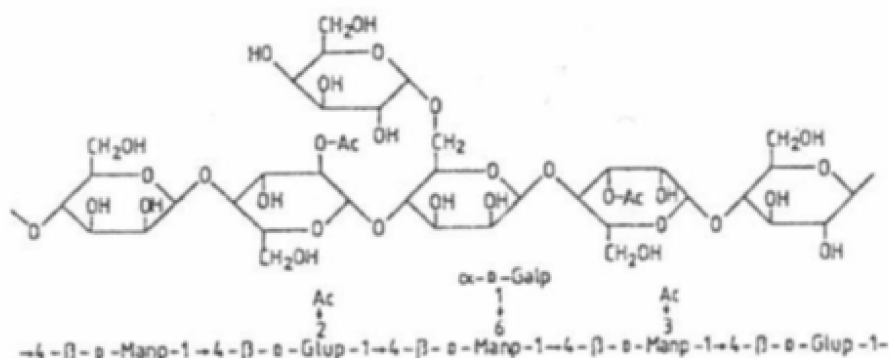
Dřevo obsahuje 40-50 % celulózy, ta se vyskytuje především v buněčných stěnách, kde tvoří fibrily. Celulóza je nejrozšířenější přírodní polysacharid. Její základní jednotkou je celobióza složená ze dvou β -D-glukopyranózových jednotek. Molekuly celulózy mohou být uspořádány buď do krystalické formy nebo amorfni formy. Krystalická forma celulózy má vysokou pevnost v tahu, což se projevuje i na vlastnostech dřeva [2,5].



Obr. 4: Makromolekula celulózy [5].

Hemicelulózy jsou málo stálé sacharidické látky. V porovnání s celulózou jsou méně odolné vůči hydrolyze. Celkový obsah hemicelulóz ve dřevinách se pohybuje od 17 do 39 %. V některých případech (např. buk) nelze úplně izolovat celulózu tak, aby neobsahovala hemicelulózy [5].

Struktura hemicelulóz je převážně lineární, boční řetězce bývají krátké. Hemicelulózy jsou heteropolysacharidy, tedy obsahují další hexosy a pentosy. Podle obměn substituentů dělíme hemicelulózy na 3 typy: xylany (řetězec z β -D-glukopyranózových jednotek), manany (řetězec z glukopyranózových a manopyranózových jednotek) a galaktany. Hemicelulózy slouží k výrobě lepidel nebo jako přírodní adhezivum při výrobě papíru [2,5].



Obr. 5: Struktura xylanu [6].

2.1.2 Minoritní složky

Převážně anorganické látky tvoří minoritní část a jsou obsaženy v doprovodných složkách dřeva. Prvky jako draslík, sodík, hořčík a vápník se podílejí na biochemických pochodech v buňkách a jsou součástí cytoplasmy [2].

Organické látky (extrahovatelné látky) jsou sekundární metabolity obsažené ve dřevní hmotě, které lze extrahovat organickými rozpouštědly. Vyšší koncentrace těchto látek je v kůře stromů a jádrovém dřevě. Celkový obsah v dřevní sušině je 1–5 %. Jejich hlavní funkcí je ochrana stromu proti predátorům a vnějším vlivům. Lidé pro ně našli uplatnění v různých odvětvích: v medicíně, v potravinářství se dřevo vybraných stromů používá na zrání vín a whisky, aby jim dodalo správnou vůni a buket, třísloviny se používají v kožařském průmyslu [2].

Terpenické látky

Molekuly terpenoidů jsou odvozovány od vzájemně spojených molekul isoprenu. Mezi terpenoidy patří silice, což jsou směsi terpenů přírodního původu. Terpenoidy zahrnují širokou škálu mono-, seskvi-, di-, tri-, tetra- a polyterpenů [2].

Lipidy

Lipidy jsou složeny z vyšších mastných kyselin a glycerolu nebo některých jednosytných alkoholů. Lipidy rozdělujeme podle jejich struktury na homolipidy, heterolipidy a komplexní lipidy. Zajímavé možnosti uplatnění jsou u homolipidů, konkrétně tuků a vosků (např. výroba žvýkaček, čokolády, leštících přípravků na nábytek, příprava barev a inkoustů, v knihařství při pozlacení). Tyto látky mají pro rostliny ochrannou funkci [2].

Dusíkaté látky

Doprovodné dusíkaté látky zahrnují nukleové kyseliny, proteiny a alkaloidy. Nukleové kyseliny a proteiny nalezneme u dřevin stejně jako u ostatních živých organismů. Biologická funkce alkaloidů není zcela objasněna, i když nejpravděpodobnější funkcí je ochrana proti predátorům [2].

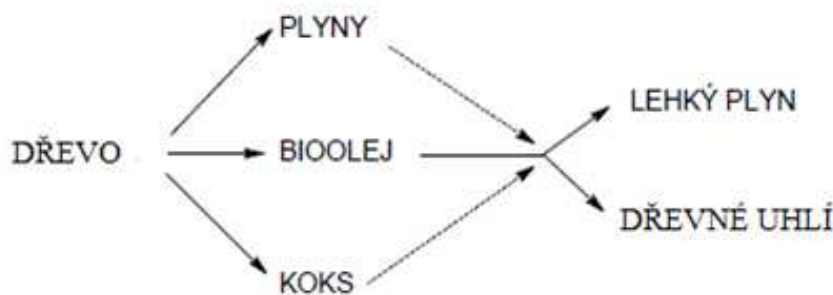
Třísloviny

Třísloviny (taniny) jsou vysokomolekulární polyfenolické sloučeniny. Mají schopnost srážet bílkoviny z vodných roztoků a vytvářet amorfni sraženiny s alkaloidy a solemi těžkých kovů. Pro své vlastnosti se používají při činění kůže. Rostliny vytváří taniny k ochraně proti predátorům, protože části rostlin s vysokým obsahem taninů mají trpkou chuť. Ve schématu na obr. 2 nejsou třísloviny striktně zařazeny do majoritních ani do minoritních (doprovodných) složek dřeva. Je to dáno jejich proměnlivým obsahem ve dřevní hmotě [2].

2.2 Termolýza dřeva

Termolýza je děj, kdy za působení tepla dochází k rozkladu látky. U termolýzy dřevní hmoty za přístupu kyslíku dochází k hoření. Hoření je fyzikálně chemický děj, vyvolaný zdrojem vznícení a projevující se uvolňováním tepla, doprovázený světelným efektem a plameny. Zdrojem vznícení rozumíme zdroj tepelné energie (jiskra, žhavé těleso či plamen) schopný materiál zapálit (vznítit), neboli uvést do stavu hoření nebo žhnutí. Při působení tepla na dřevo dochází k jeho termickému rozkladu, a tím ke změnám, které ovlivňují mechanické vlastnosti dřeva. Tyto změny jsou ovlivněny dvěma faktory: teplotou a dobou tepelné zátěže. Doba tepelné zátěže se projevuje hlavně při nižších teplotách [7, 8].

Nejvýznamnějšími procesy při termolýze dřevní hmoty je rozklad hemicelulózy, celulózy a nakonec ligninu. Samotný rozklad dřeva nastává již při teplotách okolo 100 °C, kdy dochází převážně k vysušování dřeva, při dlouhodobém působení se uvolňuje i chemicky vázaná voda. Tento rozklad probíhá velice pomalu ještě při cca 150 °C. Mezi 150–200 °C dochází k prvnímu stupni degradace spojenou s dehydratací celulózy a hemicelulózy. Druhým stupněm degradace je depolymerizace ligninu a polysacharidů, ke které dochází při teplotách okolo 220 °C a vyšších. V této fázi se uvolňují z dřevní hmoty plynné produkty. Část těchto produktů na povrchu reaguje se vzdušným kyslíkem – hoří. Další významnou teplotou je 290 °C, kdy nastává prudký rozklad dřeva a dochází k hlavní rozkladné reakci. V této fázi termické degradace dřeva je konečným produktem dřevěné uhlí, které žhne při teplotách 350 °C a vyšších [2,7].



Obr. 6: Celkový mechanismus pyrolýzy dřeva [4].

Tabulka 1: Teplotní intervaly tepelné degradace dřeva [7, 8]

rozsah teplot	rozkladný proces
> 100°C	uvolňování chemicky nevázané vody
150 - 225°C	dehydratace celulózy a hemicelulóz, uvolňují se nehořlavé plyny
225 - 290°C	depolymerizace ligninu a polysacharidů, začátek hlavní pyrolytické reakce
290 - 500°C	hlavní pyrolytická reakce, uvolňují se těkavé plyny (CO, CH ₄)

2.2.1 Termolýza celulózy a hemicelulóz

Při rozkladu polysacharidů (hemicelulóz a celulózy) vznikají 4 skupiny produktů:

- produkty vznikající odštěpením některých funkčních skupin,
- produkty termooxidačních reakcí,
- produkty dehydratace,
- produkty depolymerizace sacharidů.

K odštěpení funkčních skupin dochází především u hemicelulóz. Termooxidační reakce snižují stupeň polymerizace polysacharidických složek, což vede ke snížení pevnostních vlastností dřeva [2].

Nejdůležitější reakcí termického rozkladu polysacharidů je jejich depolymerizace. Produktem depolymerizace je levoglukosan. Levoglukosan způsobuje vysokou hořlavost celulózy, protože produkty jeho termického rozkladu snadno reagují s kyslíkem [2,4].

2.2.2 Termolýza ligninu

Lignin má ze všech hlavních složek dřeva nejvyšší termickou stabilitu. Je to dáno jeho rozvětvenou strukturou a vysokou molární hmotností. Při teplotách, kdy probíhá rozklad celulózy (150–225 °C), nedochází ke kvantitativním změnám v ligninu, ale ke kvalitativním změnám (neprojeví se úbytkem hmotnosti). K nejbouřlivějšímu rozkladu ligninu dochází v rozmezí teplot 350–450 °C. Hlavními produkty termolýzy ligninu jsou monomerní fenolické produkty [2,8].

2.3 Retardéry hoření

Jedním z významných faktorů ovlivňujících hořlavost dřeva je použití tzv. retardérů hoření. Jedná se o látky, které snižují hořlavost materiálů na základě chemických nebo

fyzikálních mechanismů, častá je kombinace obou. V případě použití jsou retardéry aplikovány na povrch nebo impregnovány přímo do struktury materiálu. Existují 4 základní teorie, které popisují, na jakém principu a jakým mechanismem tyto látky působí [8].

U první skupiny látek, pracujících na „chemickém“ principu, dochází ke zvýšení produkce uhlíkaté vrstvy na povrchu dřeva, zvýšené produkci vody a zároveň ke snížení vývinu těkavých látek. V případě retardérů působících na principu „krytí“ se vytváří na povrchu materiálu ochranná vrstva, která zabraňuje přístupu kyslíku a zároveň úniku těkavých látek [8].

Retardéry využívající mechanismus „tepelného působení“ mohou fungovat 3 způsoby:

- vytváří izolační vrstvu,
- pohlcují teplo díky probíhajícím endotermním reakcím,
- zvyšují tepelnou vodivost materiálu, a tím odvádějí teplo z jeho povrchu.

Pro poslední skupinu látek snižujících hořlavost je charakteristické, že plyny uvolněné z retardéru naředí těkavé plyny uvolňující se z materiálu, a tím utlumí chemickou reakci hoření [8].

Pomocí dosud žádných známých retardérů hoření nelze dosáhnout úplné nehořlavosti dřeva. Mezi běžně používané retardéry hoření patří halogenované sloučeniny (např. tetrabrombisfenol A) a sloučeniny na bázi dusíku (amonium fosfáty). V současné době se do popředí zájmu dostává výzkum vlastností iontových kapalin právě v souvislosti s ochranou dřeva proti požáru [7,9].

2.3.1 Halogenové retardéry hoření

Halogenové retardéry hoření jsou látky obsahující halový prvek (halogen), typickými zástupci jsou halogenované parafiny, halogenované alifatické a aromatické sloučeniny. Tepelná stabilita sloučeniny klesá v řadě $F > Cl > Br > I$. Pro své výhodné termické vlastnosti jsou nejpoužívanější chlor a brom [10].

Účinnost halogenových retardérů hoření spočívá v radikálové reakci v plamenu, která inhibuje proces hoření. Hlavní reakcí v průběhu hoření je reakce radikálu vodíku uvolněného z paliva s atmosférickým kyslíkem za vzniku hydroxylového radikálu, který je velmi reaktivní. Pokud materiál obsahuje halogenové retardéry, uvolňují se do plamenů halogenové volné radikály. Tyto radikály vzniklé z retardačního činidla reagují s ostatními radikály v plamenu, a tím inhibují hoření [10].

Přes svou vysokou účinnost je tento typ retardérů omezován, protože se do životního prostředí uvolňují halogeny a některá retardační činidla, např. polybromované

difenylethery, se v přírodě akumulují. Mezi běžně používané patří tetrabrombisfenol A (TBBPA), který představuje malé riziko pro životní prostředí díky své nízké toxicitě [10].

2.3.2 Retardéry na bázi dusíku

Mezi nejvíce komerčně používané retardéry hoření na bázi dusíku patří melamin a z anorganických sloučenin amonné soli (polyfosfáty). Při hoření tato retardační činidla odštěpí amoniak, kyanovodík, oxid dusičitý a oxid dusný. Vzniklé plynné látky, převážně pak amoniak, ředí hořlavé plyny a dusík. Rozklad dusíkatých sloučenin spotřebovává teplo, a tím je zpomalen proces zahřátí dřeva na rozkladnou teplotu [11].

Tyto sloučeniny mají řadu výhod. Sloučeniny samotné i jejich plyny, které se uvolňují při hoření, dosahují vysoké efektivnosti, jsou málo korozivní, netvoří dioxany a jsou recyklovatelné [11].

3 Iontové kapaliny

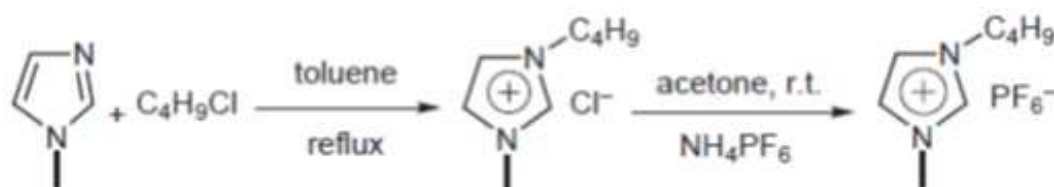
Termínem iontové kapaliny (IL) se označují soli charakterizované teplotu tání pod 100 °C. Pro iontové kapaliny, které jsou kapalné při pokojové teplotě, se používá označení RTILs – room temperature ionic liquids. Iontové kapaliny první generace byly na vzduchu nestálé a citlivé k vlhkosti. Tyto nedostatky vedly k vyvinutí stálejších iontových kapalin s lepší odolností vůči hydrolyze. Obvykle se skládají z objemného organického kationtu a anorganického či organického aniotu. Jako kationty se zejména používají sloučeniny, jenž obsahují kvartérní atom dusíku (např. imidazoliové, pyridiniové, amoniové soli), síry nebo fosforu. Pro dosažení nízké teploty tání iontových kapalin je nezbytné, aby nedocházelo ke koordinaci mezi aniontem a kationtem [12].

3.1 Vlastnosti a použití

Mezi hlavní vlastnosti, díky kterým jsou iontové kapaliny zkoumány, patří zanedbatelná těkavost, široký interval teplot, ve kterém jsou kapalné, nehořlavost, vysoká tepelná a elektrochemická stabilita, vynikající iontová vodivost i v bezvodém prostředí a vysoká tepelná kapacita. Jsou využívány v široké škále chemických reakcí, katalýz a výrobních procesů. Díky svým vlastnostem jsou často používány jako rozpouštědla pro celou řadu organických reakcí. Jejich termických vlastností se využívá např. u teplotnosných tekutin do palivových článků [13, 14, 15].

3.2 Syntéza iontových kapalin

Klasická syntéza IL zahrnuje dva kroky, kvarternizaci nukleofilního atomu alkylhalogenidem následovanou iontovou výměnou halogenidového aniontu (obr. 7). Při výměně se využívá nerozpustnosti jednoho produktu v použitém rozpouštědle nebo Lewisovy neutralizace. Možná je příprava iontových kapalin v jednom kroku, a to za předpokladu, že iontová kapalina obsahuje aniont, který je dobrou odstupující skupinou při nukleofilních reakcích [12].

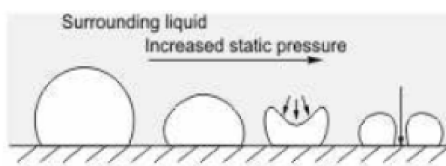


Obr. 7: Klasická syntéza 1-butyl-3-methylimidazolium-hexafluorofosfátu [16].

Kvarternizace obvykle potřebuje pro dosažení vysokého stupně konverze dlouhé reakční doby (řádově desítky hodin). Podstatného zkrácení (řádově na minuty) bylo dosaženo použitím ultrazvuku [17] nebo mikrovlnného ohřevu [18].

3.2.1 Syntéza podpořená ultrazvukem

Syntéza pomocí ultrazvuku probíhá díky fyzikálnímu jevu zvaném kavitace, při kterém v kapalině dochází ke vzniku dutin a jejich následné implozi. Kavitační bubliny vznikají v oblastech s tlakem sníženým na tlak nasycených par kapaliny. K zániku dutin dochází při jejich přesunu do oblasti vyššího tlaku, kde do dutin proniká vysokou rychlostí okolní kapalina a dutina imploduje za vzniku rázů [17].

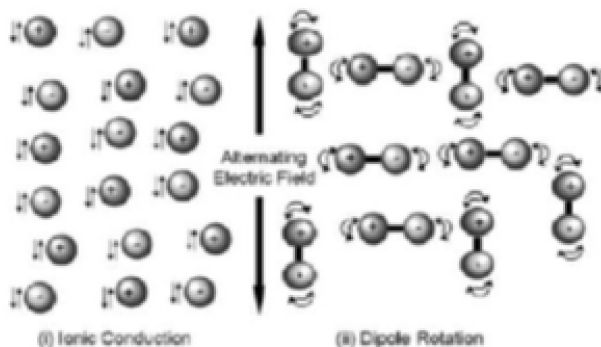


Obr. 8: Princip kavitace [17].

3.2.2 Syntéza podpořena mikrovlnným zářením

Syntéza pomocí mikrovlnného záření využívá dva základní mechanismy přenosu energie z mikrovlnného záření do kapaliny: dipólovou rotaci a iontovou vodivost.

Dipólová rotace je interakce, při které se polární molekuly snaží orientovat podle rychle se měnícího elektrického pole mikrovln. Mechanismus iontové vodivosti spočívá v okamžitém přesunu energie iontové látky pomocí pohybu iontů generovaným elektrickým polem. Se zvyšující se teplotou je přenos energie efektivnější. Iontové kapaliny výborně absorbují mikrovlnné záření, což umožňuje rychlý transfer energie díky iontové vodivosti. Oproti tradiční syntéze, která trvá 8–72 hodin, použití mikrovlnného záření nebo ultrazvuku zkracuje syntézu řádově na minuty [18].

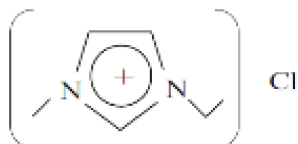


Obr. 9: Znázornění iontové vodivosti (vlevo) a dipólové rotace (vpravo) [18].

3.3 Působení iontových kapalin na dřevo

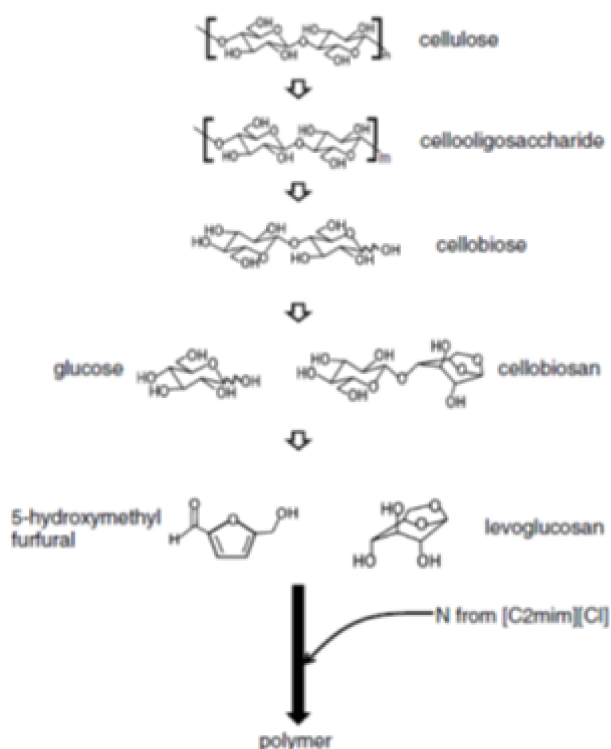
Iontové kapaliny jsou v posledních letech zkoumány pro své potencionální využití jako retardéry hoření. Kromě vlastností, které mají přímo vliv na termický rozklad dřeva, je zapotřebí sledovat, jak jednotlivé iontové kapaliny ovlivňují strukturu dřeva, aby nedocházelo ke zhoršení mechanických vlastností a vzhledu samotného dřeva [9, 19].

Úpravou celulózy dochází k vylepšení některých jejích vlastností a rozšiřují se možnosti jejího využití. Například celulóza rozpuštěná v 1-n-butyl-3-methylimidazolium-chloridu nebo 1-ethyl-3-methylimidazolium-acetátu může být opětovně získána jako amorfní celulóza při přidání antirozpouštědla pro celulózu, např. vody. Tato regenerovaná celulóza prokazuje vylepšenou aktivitu při enzymatické hydrolýze v porovnání s aktivitou neupravené celulózy [20].



Obr. 10: Chemická struktura 1-ethyl-3-methylimidazolium-chloridu ($[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}$) [21].

Ve výzkumech byly použity převážně iontové kapaliny na bázi imidazolia s chloridovým nebo acetátovým aniontem. Tyto látky byly aplikovány na dřevo za účelem rozpuštění jeho složek. Byl pozorován účinek jak na celulózu, tak na lignin. Při aplikaci 1-ethyl-3-methylimidazolium-chloridu ($[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}$) na dřevo v rozmezí teplot 90–120 °C po dobu 8 až 24 hodin byl sledován hmotnostní úbytek jednotlivých složek (celulózy, hemicelulóz a ligninu). Nejvýraznější úbytek byl u hemicelulóz a celulózy, přičemž byla pozorována jejich depolymerizace. Hmotnostní úbytek ligninu byl zaznamenán až při době působení iontové kapaliny delší než 15 hodin a ve srovnání se změnami celulózy nebyl nijak výrazný [21].



Obr. 11: Průběh reakce celulózy s [C₂MIM]Cl [20].

Při použití iontové kapaliny na bázi pyridinia (1-ethylpyridinium-bromid) došlo také k rozpuštění všech hlavních složek dřeva, ale u celulózy byl tento proces nejpomalejší a nejméně výrazný [22].

V návaznosti na poznatky o chování dřeva v [C₂MIM]Cl byla podrobněji zkoumána reakce celulózy v [C₂MIM]Cl. Tato reakce je schematicky znázorněna na obrázku 11. V prvním kroku je celulóza rozpuštěna v [C₂MIM]Cl. Rozpuštěná celulóza je depolymerizována na oligosacharidy a látky s nižší molární hmotností jako celobióza, celobiosan, glukóza, levoglukosan a 5-hydroxymethylfurfural. V průběhu reakce byly získány dva typy precipitátů – bílé a černé. Nejprve vznikaly bílé precipitáty, které mají strukturu krystalické celulózy a pravděpodobně vznikají z oligosacharidů, ve vodě jsou rozpustné. Černé precipitáty se začínají objevovat až v pozdější fázi a jsou rozpustné v iontové kapalině a nikoliv ve vodě. Na rozdíl od celulózy nemají krystalickou strukturu a jsou složeny z uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku. Tyto látky pravděpodobně vznikly z nízkomolekulárních látek odvozených od celulózy. Dusík, který obsahují, pravděpodobně pocházejí z imidazoliové kapaliny, protože surová celulóza dusík neobsahuje. Z tohoto výzkumu vyplývá, že iontové kapaliny dokáží nejen rozpouštět celulózu, ale také ji rozkládat na jednodušší látky, se kterými nadále reaguje [20].

3.4 Iontové kapaliny jako retardéry hoření

Při výzkumech se k posouzení iontových kapalin, coby retardačních činidel, používají dřevěné vzorky, které jsou ošetřeny zkoumanou sloučeninou. Naměřené hodnoty teplot rozkladu u těchto vzorků se porovnávají s neošetřenými vzorky, někdy také se vzorky ošetřenými komerčně používanými retardéry hoření. Nejčastěji používanou analytickou metodou je TGA-DTA (termogravimetrická a diferenční termická analýza) a kónický kalorimetr.

Ze studií Terziho (2009), kde byly zkoumány vlastnosti kvartérních amonných sloučenin (didecyldimethylamonium-chloridu a didecyldimethylamonium-tetrafluoroborátu), vyplývá, že tyto sloučeniny nenarušily strukturu dřeva. Pro analýzu termických vlastností sloučenin byl použit kónický kalorimetr a „fire tube test“. Výsledky těchto testů u ošetřených vzorků jsou srovnatelné se vzorky z neošetřeného dřeva. Na druhou stranu bylo zjištěno průkazné zvýšení odolnosti vůči poškození houbami u vzorků ošetřených těmito sloučeninami v porovnání s neošetřenými vzorky [9].

Hisashi Miyafuji (2012) ve své práci porovnával vliv 3 iontových kapalin na termickou degradaci dřeva: 1-ethyl-3-methylimidazolium-bromidu ($[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$), 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborátu ($[\text{C}_2\text{MIM}]\text{BF}_4$) a 1-ethyl-3-methylimidazoliumhexafluorofosfátu ($[\text{C}_2\text{MIM}]\text{PF}_6$). Termické vlastnosti byly zkoumány pomocí TGA-DTA. Na základě zjištěných výsledků všechny sloučeniny prokázaly zvýšení odolnosti vzorku proti termickému rozkladu, a to vzestupně v řadě $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br} < [\text{C}_2\text{MIM}]\text{BF}_4 < [\text{C}_2\text{MIM}]\text{PF}_6$. Tyto látky pravděpodobně zlepšují odolnost vůči ohni díky zvýšené dehydrataci dřeva v průběhu zahřívání, což vede ke zvýšení tvorby zbytku obohaceného o uhlík. Struktura dřeva byla zkoumána pomocí SEM-EDXA. U ošetřených vzorků nebylo zjištěno žádné porušení struktury. Vybrané iontové kapaliny totiž nerozpouštějí celulózu ani dřevní hmotu [19].

4 Termická analýza

Termická analýza zahrnuje skupinu metod, které umožňují stanovit změny složení či vlastností látek, popř. jejich směsí, působením definovaných teplotních změn [23].

Během působení tepelného zatížení na vzorek dochází k iniciaci nebo změně intenzity procesu. Procesy mohou být fyzikálního charakteru – např. krystalizace, tání, vypařování, sublimace a fázové přeměny – nebo chemického charakteru – např. rozklad, oxidace, chemisorpce, dehydroxylace. Každá změna, ať chemická nebo fyzikální, je podmíněna snahou systémů dosáhnout co nejnižší hodnoty Gibbsovy volné energie, která je dána vztahem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

kde ΔG je volná Gibbsova energie, ΔH je změna entalpie, T je termodynamická teplota a ΔS je změna entropie během děje. Pokud dochází k ohřívání/ochlazování vzorku, jedná se o dynamické tepelné zatížení. Při konstantní teplotě za stanovený čas jde o statické tepelné zatížení [24].

Metody termické analýzy se rozdělují podle typu studované vlastnosti, kterou lze zapsat jako funkci teploty. Přehled vybraných metod uvádí tabulka 2. Simultánní termickou analýzou rozumíme měření více vlastností v průběhu jednoho experimentu.

Tabulka 2: Přehled vybraných metod termické analýzy [25]

metoda termické analýzy	označení	sledovaná fyzikální veličina nebo vlastnost
Termogravimetrie	TG	hmotnost
Diferenční termická analýza	DTA	rozdíl teplot
Termodilatometrie	TD	lineární nebo objemové změny
Termomechanická analýza	TMA	deformace vzorku
Emanační termická analýza	ETA	analýza uvolněných plynů
Diferenční talková analýza	DPA	tlak
Detekce/analýza uvolněných plynů	EGD/EGA	detekce a analýza plyných produktů
Termomikroskopie	HMS	změny vzhledu
Termoelektrometrie	–	elektrické vlastnosti vzorku

4.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrie (TG) je jednou z nejčastěji používaných metod termické analýzy. Metodou TGA se měří změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě/času při daném teplotním programu.

Termická analýza se primárně používá k určení složení materiálů. Rovněž ji lze použít k předpovídání jejich termické stability. Tato technika může charakterizovat materiály, které se projevují úbytkem hmotnosti nebo jejím nárůstem následkem např. desorpce/sorpce, redukce/oxidace. Pomocí TGA je možné určit termickou stabilitu materiálů, jejich oxidační stabilitu, kinetiku rozkladu, pozorovat vlivy různých atmosfér a odhadnout životnost materiálů [25, 26].

Výsledkem TG analýzy je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost změny hmotnosti na teplotě nebo čase. Pro zaznamenání závislosti rychlosti změny hmotnosti na čase se používá derivační termogravimetrie (DTG), která je odvozena od TGA [24].

Změna hmotnosti se vynáší na osu y v jednotkách hmotnosti nebo procentech původní hmotnosti vzorku (standardní zobrazení). Na osu x se vynáší teplota ($^{\circ}\text{C}$, K) nebo čas v (s, min, aj.). Pokud je zvolena jako osa x čas, musí se vynést ještě jedna osa uvádějící teplotu. Vyjádření změny hmotnosti v procentech umožňuje porovnávání výsledků s dalšími experimenty. Na TG křivce je možno pozorovat různé oblasti. Změna hmotnosti (úbytek/nárůst) je znázorněna klesající, resp. rostoucí, křivkou. Oblast beze změny hmotnosti se nazývá plato a je prezentováno konstantní částí křivky, jedná se o oblast termické stability vzorku. Dále je možné stanovit oblasti dílčích hmotnostních úbytků, resp. nárůstů a oblast celkového hmotnostního úbytku, resp. nárůstu. Dílčí úbytky jsou ohraničeny platy a celkový hmotnostní úbytek je roven součtu všech dílčích hmotnostních úbytků [23].

Instrumentace

Zařízení pro TG analýzu se skládají z elektricky ohřívané pece z materiálů odolávajícího vysokým teplotám, držáku kelímků pro umístění vzorku a standardu, měřicího zařízení – termováhy, termočlánky. Umístění termovah vzhledem k peci může být horizontální, vertikální se vzorkem zavěšených na mechanismus termovah a vertikální se vzorkem položeným na termováhy. Pro řízení teploty a jako registrační zařízení se používá počítač [24].

Při měření jsou vzorek i standard v kelímcích vloženy do pece, ve které se nastaví atmosféra a vhodný teplotní program. V průběhu celého měření je zaznamenávána teplota v peci a změna hmotnosti vzorku. Tyto údaje jsou následně zpracovány softwarem a výsledkem je termogravimetrická křivka [24].

4.2 Termická stabilita iontových kapalin

Termická stabilita je základní vlastností, která slouží k výběru nejvhodnější sloučeniny pro aplikace jako vysokoteplotní lubrikanty, teplonosné kapaliny a rozpouštědla pro organické reakce probíhající za vysokých teplot. Termická stabilita iontových kapalin je limitována silou vazeb heteroatom-uhlík a heteroatom-vodík, proto je výrazně ovlivněna typem kationtu a aniontu (např. délkou alkylového řetězce, typem funkčních skupiny). Pyrolýza se obecně uskutečňuje v rozmezí 350–450 °C. Ve většině případů je rozklad provázen kompletním úbytkem hmotnosti a odpařením jednotlivých složek. Bylo prokázáno, že iontové kapaliny na bázi imidazolia jsou tepelně stabilnější než iontové kapaliny na bázi pyridinia, fosfonia, amonia, pyrrolidinia a piperidinia [18, 27].

Rozlišujeme dva typy termické stability: krátkodobou a dlouhodobou. Krátkodobá stabilita se měří dynamicky pomocí TGA za konstantní rychlosti ohřevu. Krátkodobá termická stabilita je vyjádřena tzv. teplotou počátku rozkladu T_{onset} . Při měření dlouhodobé stability je látka vystavena konstantní teplotě po definovanou dobu. U obou metod je měřen úbytek hmotnosti. V tabulkách 3 a 4 jsou shrnuty výsledky několika studií zabývajících se termickou stabilitou iontových kapalin. Při dlouhodobém vystavení látky konstantní teplotě je obvykle zaznamenán hmotnostní úbytek termické degradace při nižších teplotách než při dynamickém testování [27].

Vliv aniontů na termickou stabilitu iontových kapalin byl sledován na několika iontových kapalinách. Jako kationt byl použit 1-hexyl-3-methylimidazolium ([C₆MIM]) a jako anionty: tetrafluoroborát (BF₄⁻), hexafluorofosfát (PF₆⁻), bis(trifluoromethylsulfonyl)-imid (Tf₂N⁻), acetát (OAc⁻), dibutylftalát (DBP⁻), tosylát (TOS⁻), hydrogensíran (HSO₄⁻), trifluoromethylsíran (TfO⁻), hexafluoroantimoničnan (SbF₆⁻). V tabulce 3 jsou uvedeny T_{onset} pro 1-hexyl-3-methylimidazoliové soli v dusíkové atmosféře v rozmezí teplot 40–700 °C. V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty T_{onset} pro 1-n-butyl-methylimidazoliové soli s různými anionty [15].

Tabulka 3: T_{onset} pro 1-hexyl-3-methylimidazoliové soli [15]

rychlost ohřevu	10 °C min ⁻¹	5 °C min ⁻¹
	T_{onset} [°C]	T_{onset} [°C]
[C ₆ MIM]BF ₆	425	426
[C ₆ MIM]PF ₆	454	446
[C ₆ MIM]Tf ₂ N	461	417

Tabulka 4: T_{onset} pro 1-n-butyl-3-methylimidazoliové soli v závislosti na aniontu [15]

aniont	OAc^-	DBP^-	TOS^-	HSO_4^-	TfO^-	BF_4^-	SBF_6^-	Tf_2N^-
T_{onset} [°C]	210	258	334	335	382	376	385	412

Z výše uvedených hodnot je zřejmé, že aniont má velký vliv na termickou stabilitu, zatímco rychlost ohřevu (tab. 3) nemá zásadní vliv na hodnoty T_{onset} . Naměřené hodnoty se pohybují v rozmezí 210–461 °C. Přesto se s velkou diferencí teploty T_{onset} můžeme setkat i u iontových kapalin, které mají stejnou strukturu. Například teplota rozkladu 1-butyl-3-methylimidazolium-chloridu ($[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$) byla naměřena v rozmezí 125–270 °C v různých výzkumech, z čehož vyplývá silná závislost na experimentálních podmínkách měření [15].

Vliv atmosféry na rozklad iontových kapalin na bázi dimethylimidazolia je ukázán v tabulce 5. Byly použity 3 iontové kapaliny: 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)trifluorofosfát ($[\text{C}_4\text{DMIM}]\text{FAP}$), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[\text{C}_4\text{DMIM}]\text{Tf}_2\text{N}$) a 1,3-dimethylimidazolium-dimethylfosfát ($[\text{DMIM}]\text{DMP}$). Měření bylo prováděno v rozmezí teplot 100–800 °C při rychlosti ohřevu 10 °C min^{-1} v atmosféře dusíku a vzduchu. Naměřené hodnoty T_{onset} pro danou IL v závislosti na typu atmosféry se od sebe významně neliší (tab. 5).

Tabulka 5: T_{onset} pro soli na bázi dimethylimidazolia v různých atmosférách [27]

	$[\text{C}_6\text{DMIM}]\text{FAP}$		$[\text{C}_6\text{DMIM}]\text{Tf}_2\text{N}$		$[\text{DMIM}]\text{DMP}$	
atmosféra	N_2	vzduch	N_2	vzduch	N_2	vzduch
T_{onset} [°C]	376	363	436	424	268	276

Dlouhodobá a krátkodobá termická stabilita byla zjišťována u 1-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborátu ($[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$). Hodnoty teploty rozkladu dosažené při dynamickém testu (tab. 6) se liší v závislosti na rychlosti ohřevu (5, 10 a 20 °C min^{-1}). Měření probíhalo v rozmezí teplot 50–700 °C v atmosféře dusíku. Při testování dlouhodobé termické stability byla iontová kapalina ponechána po dobu 10 hodin při teplotách 180 a 300 °C a po dobu 2 hodin při teplotách 350, 380 a 400 °C. Dosažené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 6: Krátkodobá termická stabilita $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ [14]

rychlost ohřevu	5 °C min^{-1}	10 °C min^{-1}	20 °C min^{-1}
	T_{onset} [°C]	T_{onset} [°C]	T_{onset} [°C]
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$	378	401	425

Tabulka 7: Dlouhodobá termická stabilita $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ [13]

T [°C]	180	300	350	380	400
doba [h]	10	10	2	2	2
úbytek hmotnosti [%]	1,28	2,57	13,5	42,6	86,6

Pro dlouhotrvající zátěž je možno považovat $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ stabilní do teploty 300 °C, při vyšších teplotách dochází k výraznému poklesu hmotnosti.

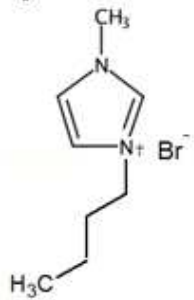
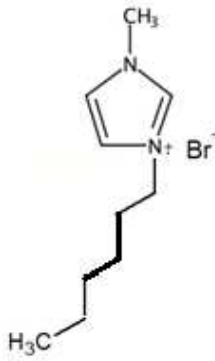
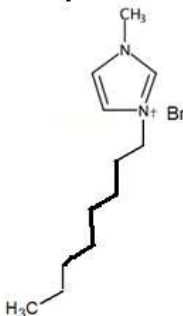
Podobných výsledků jako u $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ bylo dosaženo u měření termické stability 1-hexyl-3-methylimidazolium-chloridu ($[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Cl}$) a 1-butyl-3-methylimidazolium-chloridu ($[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$). Při dynamickém měření v rozmezích teplot 20–100 °C s rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹ v argonové atmosféře byla zjištěna teplota rozkladu T_{onset} v rozmezí 180–200 °C. Dlouhodobá termická stabilita byla testována po dobu 15 hodin při konstantní teplotě v argonové atmosféře. Z výsledků vyplývá, že obě kapaliny jsou stabilní do 160 °C při dlouhodobé termické zátěži, u dynamických testů byla stanovena termická stabilita vyšší (180–200 °C) [28].

5 Experimentální část

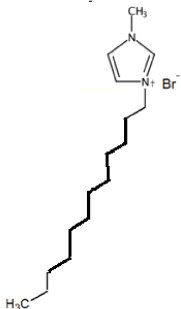
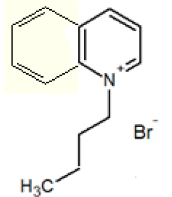
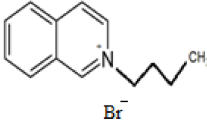
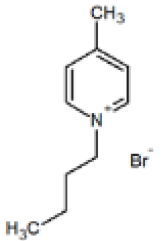
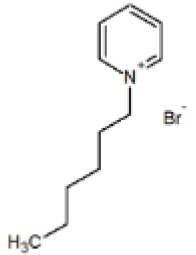
5.1 Materiály a chemikálie

Na přípravu vzorků bylo použito dřevo smrku ztepilého (*Picea abies*), které bylo proschlé. K přípravě impregnačních roztoků bylo použito 9 iontových kapalin připravených na katedře chemie FMMI (přehled uveden v tabulce 8) a methanol od firmy Acros. Na přípravu 1-alkyl-3-methylimidazoliových bromidů byly použity tyto chemikálie od firmy Merck Chemicals: 1-brombutan (99%), 1-bromhexan (99%), 1-bromoktan (99%), 1-bromdodekan (99%), a 1-methylimidazol 99+% od firmy Acros. Na úpravu dřeva byl použit benzen (p.a.) od firmy Lachema a ethanol pro UV spektroskopii od firmy Penta.

Tabulka 8: Názvy a značení použitých iontových kapalin

název	označení	vzorec	M_r [g mol ⁻¹]
1-butyl-3-methylimidazolium-bromid	[C ₄ MIM]Br		219
1-hexyl-3-methylimidazolium-bromid	[C ₆ MIM]Br		247
1-oktyl-3-methylimidazolium-bromid	[C ₈ MIM]Br		275

Tabulka 8: Názvy a značení použitých iontových kapalin

název	označení	vzorec	M_r [g mol ⁻¹]
1-dodecyl-3-methylimidazolium-bromid	[C ₁₂ MIM]Br		331
1-butylchinolinium-bromid	[C ₄ Ch]Br		186
1-butyliochinolinium-bromid	[C ₄ ICh]Br		186
1-butyl-4-methylpyridinium-bromid	[C ₄ MPY]Br		229
1-hexylpyridinium-bromid	[C ₆ PY]Br		243

5.2 Příprava bromidů 1-alkyl-3-methylimidazolia

Kvarternizací 1-methylimidazolu s 1-bromalkany, kde alkany jsou butan, hexan, oktan a dodekan, byly připraveny příslušné bromidy 1-alkyl-3-methylimidazolia.

Reakce byla prováděna pomocí mikrovlnného ohřevu, aby došlo ke zkrácení reakčního času (viz kapitola 3.2.2). Pro výpočet objemu reaktantů se vycházelo z poměru látkových množství 1-methylimidazol:alkylhalogenid 1 : 1. Předem vypočtené objemy byly

odměřeny do 250ml trojhrdlé baňky s kulatým dnem. Baňka byla vložena do aparatury pro kvarternizaci (viz obr. 12). Reakce probíhala v inertní dusíkové atmosféře. Dusík byl přiváděn teflonovou trubičkou ($d = 1,5 \text{ mm}$) a zajišťoval i míchání reaktantů. V mikrovlnné troubě byl nastaven požadovaný výkon (obvykle 220 nebo 440 W) a doba ohřevu. Během reakce byly sledovány změny barvy a vznik nebo zánik fázi. Když došlo k vytvoření jedné fáze, byl proces zahřívání zastaven a baňka byla vyjmuta z mikrovlnné trouby. Reakční směs byla převedena do předem zvážené baňky a evakuována na rotační odparce za sníženého tlaku a teploty okolo 40°C po dobu 4-6 hodin. Evakuace byla ukončena při dosažení konstantní hmotnosti.

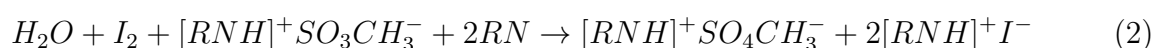


Obr. 12: Mikrovlnný reaktor pro kvarternizaci [29].

5.3 Stanovení obsahu vody

Čistota nově syntetizovaných produktů (bromidy 1-alkyl-3-methylimidazolia) byla ověřena stanovením obsahu vody metodou dle Karla Fischera.

Metoda Karla Fischera je vhodnou metodou pro stanovení vody (volné i krystalové) u většiny tuhých nebo kapalných organických i anorganických látek. Metoda je založena na reakci vody obsažené ve vzorku s roztokem jodu, oxidem siřičitým a Fischerovým činidlem (směs pyridinu a methanolu). Reakce probíhá podle rovnice:



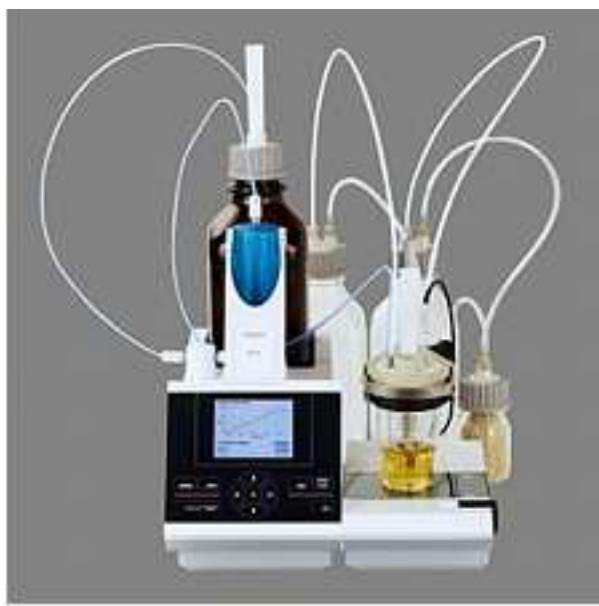
Reakce vody s jodem probíhá stechiometricky, na 1 mol vody se spotřebuje 1 mol jodu.

Při elektrometrické detekci konce titrace 1 molu spotřebované látky odpovídá 1 mol přenesených elektronů [30]. Jod spotřebovaný při titraci se vypočítá z Faradayova zákona:

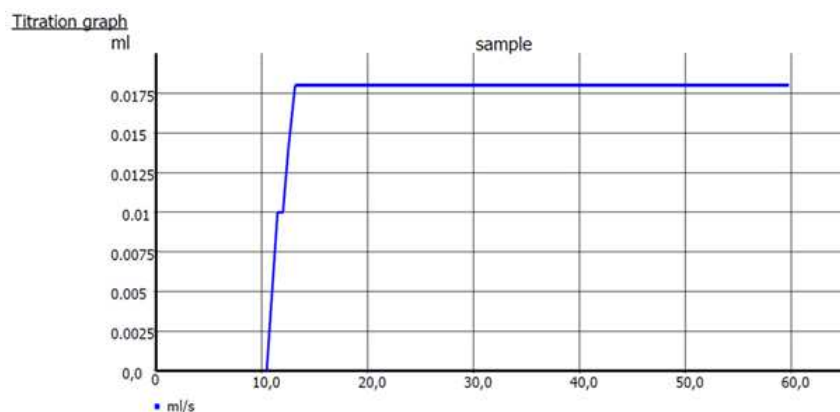
$$m = \frac{MIt}{zF} \quad (3)$$

m	množství vyloučené látky
M	molární hmotnost vyloučené látky
I	proud
t	čas
z	počet vyměňovaných nábojů
F	Faradayova konstanta [31]

Coulometrické stanovení obsahu vody dle K. Fischera bylo provedeno na titrátoru TitroLine 7500 KF (obr. 13). Vyhodnocení pomocí programu TitriSoft. Metoda umožňuje stanovení obsahu vody od 1 ppm a výrobce udává přesnost výsledků 0,5 % pro obsah $> 400 \mu g$ s reprodukovatelností danou směrodatnou odchylkou 1 % při uvedeném rozsahu. Vlastní titrační proces trvá okolo 1 minuty. Typický záznam průběhu titrace IL je uveden na obr. 14.



Obr. 13: Titrátor TitroLine 7500 KF.



Obr. 14: Záznam průběhu titrace vzorku $[C_8MIM]Br$.

5.4 Příprava vzorků pro TGA

Postup impregnace byl převzat z literatury [9]. Vzorky dřeva byly upraveny na rozměry $50 \times 10 \times 10$ mm a byly extrahovány v Soxhletu ve směsi ethanol-benzen (1 : 2 obj. %) po dobu 24 hodin. Extrahované dřevo se sušilo 24 hodin při teplotě $105^\circ C$. Toto extrahované a vysušené dřevo bylo označeno jako neošetřený vzorek. Na impregnaci extrahovaného dřeva byly připraveny 10 hm.% roztoky iontových kapalin. Vzorky dřeva se impregnovaly ponořením do připraveného roztoku za pokojové teploty a za sníženého tlaku po dobu 24 hodin. Po impregnaci se vzorky sušily při $60^\circ C$, po uplynutí 24 hodin byla teplota zvýšena na $105^\circ C$ a sušení pokračovalo dalších 24 hodin. Všechny vzorky, včetně neošetřeného, byly upraveny na jemné piliny.

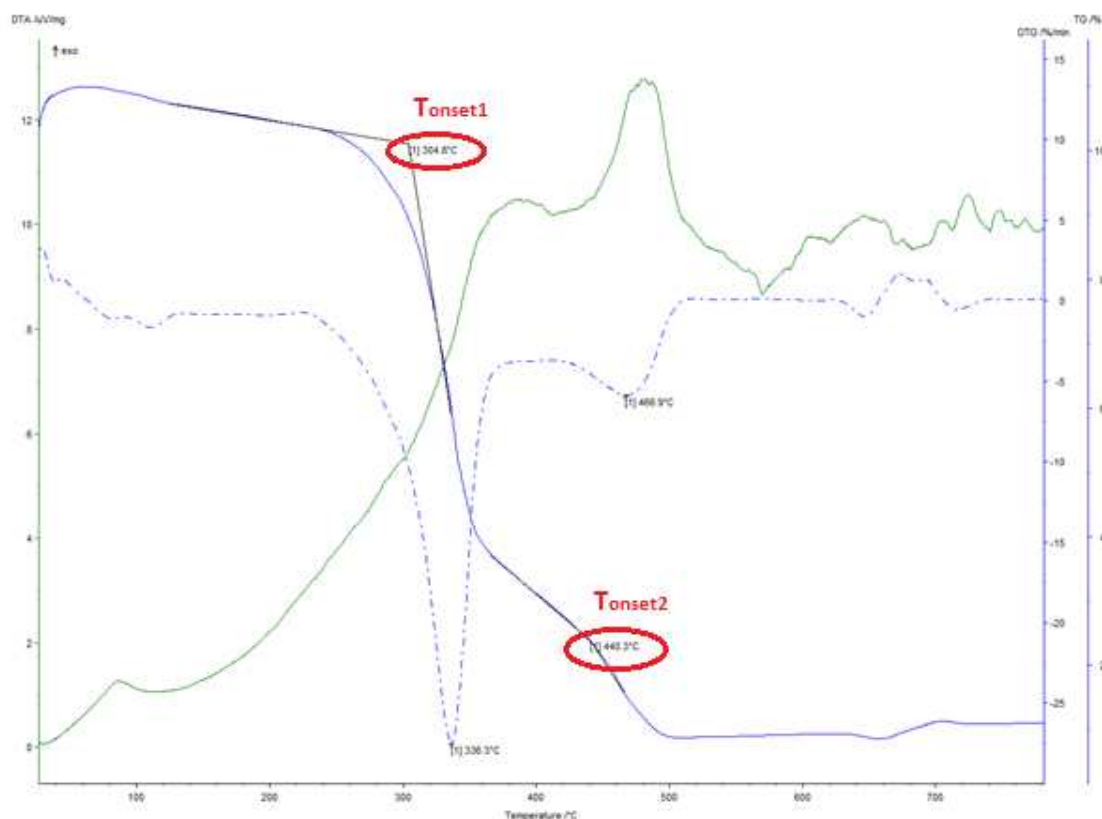
5.5 Podmínky měření

Pro měření byl použit přístroj NETZSCH-STA-409-EP. Všechny vzorky byly měřeny za stejných podmínek. Vzorky byly naváženy řádově v jednotkách mg. Měření probíhalo v atmosféře vzduchu v kelímcích z $\alpha-Al_2O_3$ s rychlostí ohřevu $20^\circ C min^{-1}$ v rozmezí teplot $25-800^\circ C$.

5.6 Vyhodnocení TG a DTG křivky

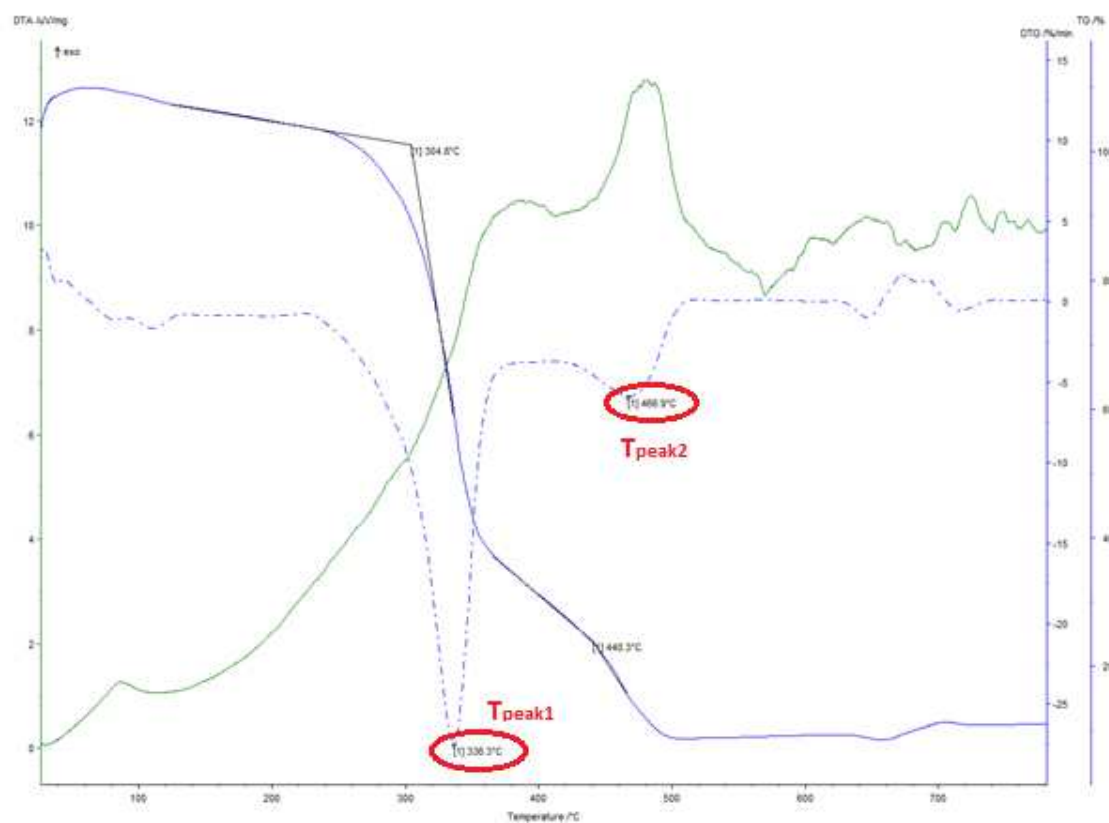
Hodnoty získané z TGA jsou závislé na podmínkách měření. Při porovnávání výsledků z různých pracovišť je tedy zapotřebí brát zřetel na podmínky měření (rychlost ohřevu, pecní atmosféra, hmotnost vzorku atd.). Pro možnost porovnání získaných dat je třeba zvolit charakteristické parametry (teploty). Tyto parametry jsou definovány společností ICTA (International Confederation for Thermal Analysis). Pro určení termické stability vzorků jsou udávány teploty:

- $T_{onset(1,2)}$ - označuje teplotu počátku děje, je stanovena z TG křivky
- $T_{peak(1,2)}$ - označuje teplotu maxima/minima píku, je stanovena z DTG křivky



Obr. 15: Ukázka stanovení T_{onset} z TG křivky.

Vzhledem k tomu, že termická degradace dřeva probíhá ve dvou následných krocích, byly pro každý vzorek určeny vždy dvě teploty T_{onset} a dvě teploty T_{peak} odpovídající jednotlivým dějům. První strmý úbytek hmotnosti je způsoben hořením v rozmezí teplot 250–350 °C. Následující úbytek hmoty je charakteristický pro žhnutí v rozmezí teplot 350–500 °C. Teplota T_{peak} odpovídá teplotě, při které je rychlost reakce maximální.



Obr. 16: Ukázka stanovení T_{peak} z DTG křivky.

6 Výsledky a diskuze

6.1 Stanovení vody

Stanovení vody titrací Karla Fischera bylo provedeno u čtyř iontových kapalin na bázi 1-alkyl-3-methylimidazolia ([C₄MIM]Br, [C₆MIM]Br, [C₈MIM]Br, [C₁₂MIM]Br). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9: Naměřené hodnoty obsahu vody

	stanovení	[C ₄ MIM]Br		[C ₆ MIM]Br		[C ₈ MIM]Br		[C ₁₂ MIM]Br	
obsah vody [%]	1.	1,041	1,0395	1,848	1,9270	1,022	1,0110	1,139	1,2045
	2.	1,038		2,006		1,000		1,270	

Kromě [C₆MIM]Br bylo množství vody u ostatních vzorků stanoveno do 1,3 %. Z toho vyplývá, že nejméně čistou látkou je [C₆MIM]Br.

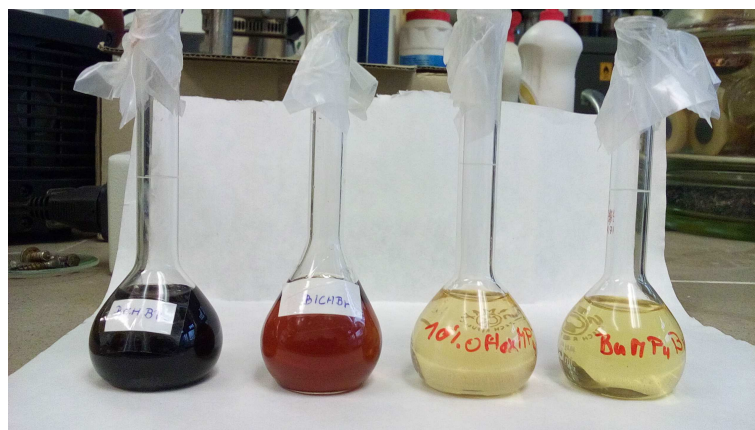
6.2 Vliv impregnace

Pro impregnaci byly použity sloučeniny uvedné v tabulce 8.

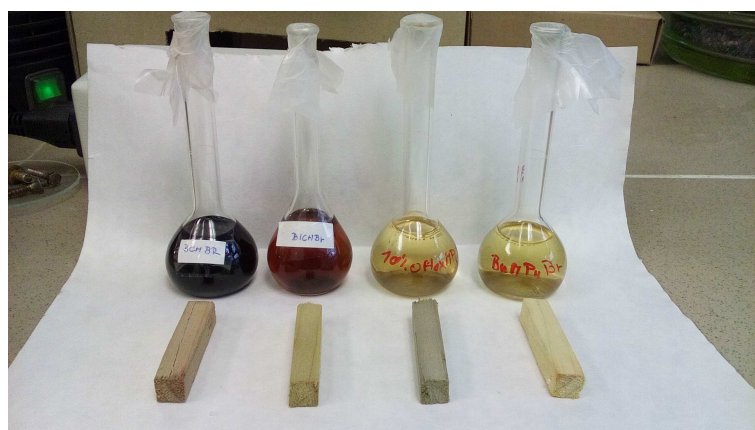
Připravené iontové kapaliny na bázi 1-alkylmethylimidazolia jsou za laboratorní teploty kapalné a rozpustné ve vodě. S rostoucí délkou alkylového řetězce se zvyšuje viskozita a zároveň se zhoršuje rozpustnost ve vodě. Barva těchto iontových kapalin byla od světle žluté po medovou.

Další uvedené sloučeniny jsou za laboratorní teploty v pevném stavu a nelze je tedy považovat za iontové kapaliny, ale chemicky se jedná o stejnou skupinu látek – oniové soli. I tyto látky jsou rozpustné ve vodě. Jejich zbarvení je různorodější, viz obrázek 17.

Použité impregnační roztoky jsou mísitelné s vodou. Při aplikaci impregnačních roztoků na dřevo dochází k vizuálním změnám, viz obrázky 18 a 19. Kromě změny zbarvení dřeva může docházet i ke změnám ve struktuře dřeva, a proto je zapotřebí dalšího měření.



Obr. 17: Roztoky IL v methanolu zleva: $[C_4Ch]Br$, $[C_4ICH]Br$, $[C_6PY]Br$, $[C_4MPY]Br$.



Obr. 18: Impregnované vzorky zleva: $[C_4Ch]Br$, $[C_4ICH]Br$, $[C_6PY]Br$, $[C_4MPY]Br$.



Obr. 19: Impregnované vzorky zleva: $[C_4MIM]Br$, $[C_6MIM]Br$, $[C_8MIM]Br$, $[C_{12}MIM]Br$.

6.3 Vyhodnocení termogravimetrické analýzy

K odečtení charakteristických teplot byl použit software NETZSCH TA WINDOWS (verze 3.3). Hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 10. Onsetové teploty T_{onset} jsou odečteny z TG křivek (obr. 15) a T_{peak} pak z DTG křivek (obr. 16).

Tabulka 10: Charakteristické teploty T_{onset} a T_{peak}

	T_{onset1} [°C]	T_{onset2} [°C]	T_{peak1} [°C]	T_{peak2} [°C]
neošetřené dřevo	304,8	440,3	336,3	466,9
[C ₄ MIM]Br	243,9	451,3	302,4	482,0
[C ₆ MIM]Br	242,0	458,7	302,4	482,0
[C ₈ MIM]Br	246,4	444,0	282,8	477,3
[C ₁₂ MIM]Br	248,7	459,2	291,7	475,5
[C ₄ ICH]Br	265,3	433,4	321,0	470,1
[C ₆ PY]Br	267,7	429,5	318,3	432,9
[C ₄ Ch]Br	274,6	421,3	321,0	460,9
[C ₄ MPY]Br	268,9	439,8	323,8	477,1

Z naměřených hodnot T_{onset} , T_{peak} můžeme porovnávat termickou stabilitu jednotlivých vzorků. S rostoucí teplotou T_{onset} roste i odolnost vzorku vůči termickému rozkladu.

Jako výchozí hodnoty pro porovnání termické stability byly vzaty teploty neošetřeného dřeva. T_{onset1} (teplota počátku 1. děje - hoření, 250-350 °C) byla u všech vzorků prokazatelně nižší než u neošetřeného dřeva. Nejnížší hodnota (242,0 °C) byla naměřena u [C₆MIM]Br. Nejvyšší hodnoty T_{onset1} (274,6 °C) z ošetřených vzorků bylo dosaženo u [C₄Ch]Br, avšak tato teplota je stále nižší než u neošetřeného dřeva (304,8 °C).

U teploty T_{onset2} (teplota počátku 2. děje - žhnutí, 350-500 °C) byl interval naměřených hodnot menší než u T_{onset1} . U některých vzorků byly naměřeny vyšší teploty než u neošetřeného dřeva (440,3 °C). Nejvyšší hodnota byla naměřena u [C₁₂MIM]Br (459,2 °C), nejnižší u [C₄Ch]Br (421,3 °C).

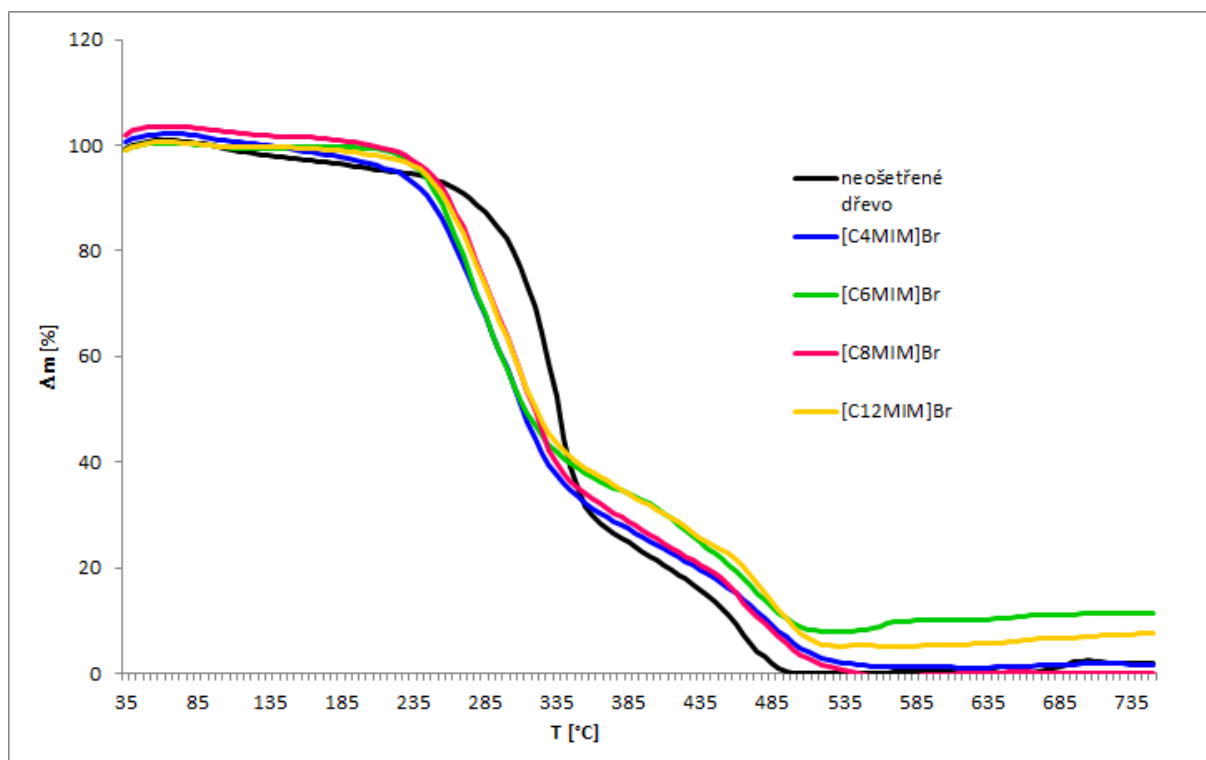
Podobný trend byl zjištěn i pro teploty T_{peak} . V oblasti hoření (1. děj) byly naměřeny nižší hodnoty T_{peak1} pro všechny vzorky v porovnání se dřevem bez impregnace. V případě T_{peak2} (oblast žhnutí), kromě vzorků [C₆PY]Br a [C₄Ch]Br, byly naměřeny vyšší hodnoty oproti neošetřenému vzorku dřeva.

Z naměřených hodnot je patrné, že kladný vliv použitých IL na termickou stabilitu dřeva je spíše v oblasti vyšších teplot 350-500 °C (2. děj). Zvýšení tepelné stability se týká hlavně vzorků solí na bázi 1-alkyl-3-methylimidazolia.

6.3.1 Vliv délky alkylového řetězce na termickou stabilitu

Obrázek 20 zobrazuje výsledky TG analýzy neošetřeného dřeva a vzorků impregnovaných 1-alkyl-3-methylimidazolium-bromidem. Pro každou TG křivku jsou charakteristické dvě oblasti termické degradace, které jsou znázorněny dvěma po sobě následujícími úbytky hmotnosti. V grafu (obr. 20) je vidět, že v oblasti hoření jsou TG křivky ošetřených vzorků posunuty k nižším teplotám než u neošetřeného dřeva. Naměřené hodnoty T_{onset1} se pohybují v intervalu 242,0–248,7 °C a nijak významně se od sebe neliší. Naopak v oblasti žhnutí jsou křivky ošetřených vzorků posunuty k vyšším teplotám než u neošetřeného dřeva.

Výraznější rozdíl v TG křivkách u ošetřených vzorků je vidět až po skončení rozkladné reakce (přibližně okolo 600 °C) a týká se množství pevného zbytku. Největší pevný zbytek zůstal u vzorku ošetřeného [C₆MIM]Br a následně [C₁₂MIM]Br. U zbylých vzorků, včetně neošetřeného dřeva, došlo téměř ke kompletnímu rozkladu.



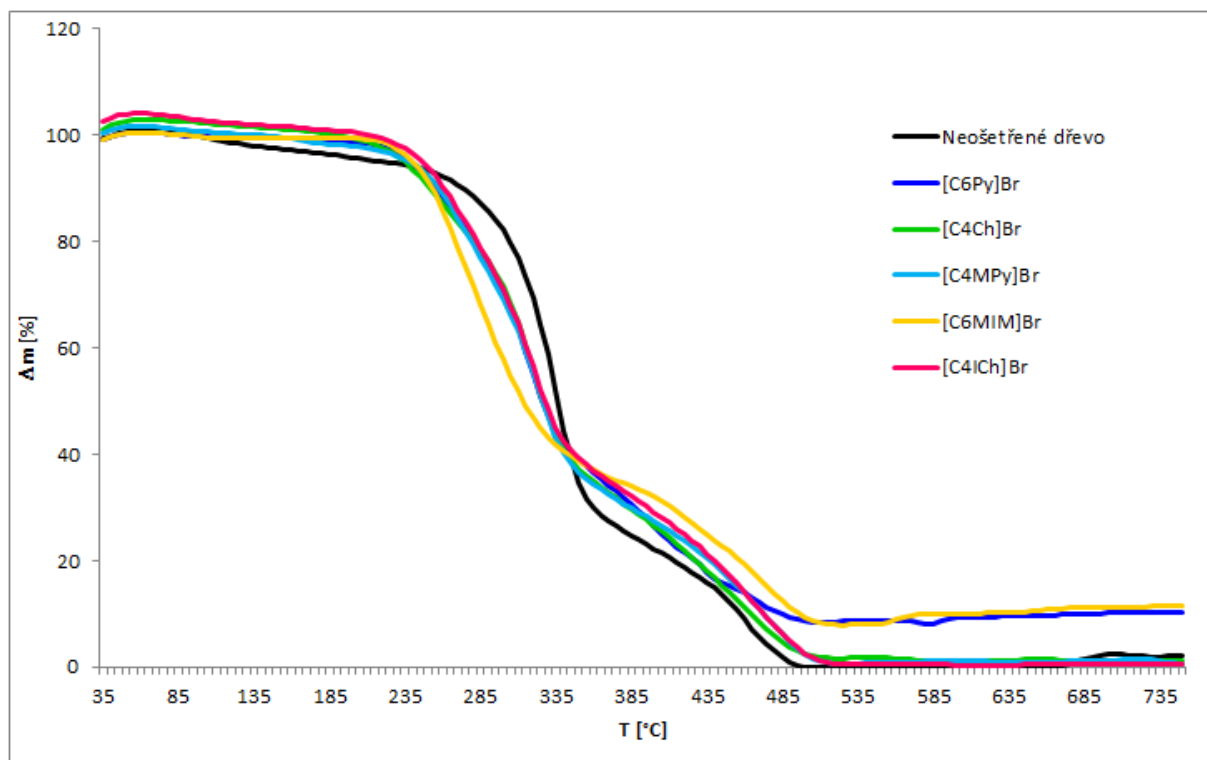
Obr. 20: Vliv délky alkylového řetězce na termickou stabilitu

6.3.2 Vliv kationtů na termickou stabilitu

Na obrázku 21 jsou zobrazeny TG křivky neošetřeného dřeva a dřeva impregnovaného IL s různými kationty: 1-hexylpyridiniovým, 1-butylchinoliniovým, 1-butyl-4-methylpyridiniovým, 1-hexyl-4-methylimidazoliovým a 1-butylochinoliniovým.

Objevuje se tentýž trend jako u předešlého grafu (obr. 20). V oblasti hoření jsou TG křivky ošetřených vzorků posunuty směrem k nižším teplotám a v oblasti hoření k vyšším teplotám než u neošetřeného dřeva. Nejvíce se od ostatních vzorků odlišuje $[C_6MIM]Br$, který v oblasti hoření dosáhl nejnižší teploty T_{onset1} a v oblasti žhnutí naopak nejvyšší teploty T_{onset2} v porovnání s ostatními kationty.

Větší množství pevného zbytku bylo pozorováno u vzorků ošetřených IL na bázi 1-hexylpyridinia a 1-hexyl-4-methylimidazolia. Ostatní IL obsahující alkylový řetězec o jiné délce se spolu s neošetřeným dřevem rozložily téměř úplně.



Obr. 21: Vliv kationtů na termickou stabilitu vzorků

7 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo sledování vlivu vybraných iontových kapalin s bromidovým aniontem ($[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{C}_4\text{ICh}]\text{Br}$, $[\text{C}_6\text{PY}]\text{Br}$, $[\text{C}_4\text{Ch}]\text{Br}$, $[\text{C}_4\text{MPY}]\text{Br}$) na termickou stabilitu dřeva a také vliv kationtů na termickou stabilitu.

V experimentální části byla použita termogravimetrická analýza, která patří k častým metodám pro posouzení termické stability materiálů. Velké množství uveřejněných výsledků tak umožňuje porovnání naměřených hodnot termické stability ovšem za stejných podmínek měření.

K přípravě vzorků bylo použito dřevo ze smrku ztepilého, které po impregnaci vybranými iontovými kapalinami nevykazovalo žádné na pohled zřejmé narušení struktury oproti neošetřenému dřevu. Vizuální rozdíly se vyskytovaly ve formě zbarvení dřeva. Možné porušení struktury dřeva je nutno dále podrobněji prostudovat.

Bylo zjištěno, že termická degradace studovaných vzorků probíhá ve dvou následných krocích, pro které je charakteristická oblast hoření ($250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$) a oblast žhnutí ($350\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$). U všech vzorků, vyjma $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{C}_6\text{PY}]\text{Br}$, došlo téměř ke kompletnímu rozkladu přibližně okolo $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ve srovnání s neošetřeným dřevem došlo v oblasti hoření u všech impregnovaných vzorků ke snížení termické stability, v oblasti žhnutí došlo k mírnému zlepšení termické stability v případě všech solí 1-alkyl-3-methylimidazolia. Na základě porovnání charakteristických teplot T_{onset} (resp. T_{peak}) byla zjištěna nejvyšší termická stabilita (oblast hoření) u $[\text{C}_4\text{Ch}]\text{Br}$, nejnižší pak pro vzorek $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$. Ovšem hodnoty charakteristických teplot pro tuto oblast jsou u všech impregnovaných vzorků nižší než v případě neošetřeného dřeva. Pro oblast žhnutí byla stanovena nejlepší termická stabilita u $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Br}$, nejhorší u $[\text{C}_4\text{Ch}]\text{Br}$.

Z naměřených výsledků vyplývá, že změna délky alkylového řetězce u 1-alkyl-4-methylimidazolium-bromidů, stejně tak i použití různých typů kationtů, výrazněji neovlivnily termickou stabilitu sledovaných vzorků.

Průběh naměřených TG křivek je podobný jako u iontových kapalin s bromidovým aniontem uveřejněných v literatuře [24]. Pro zlepšení termické stability dřeva by měly být použity jiné anionty než bromidové.

Seznam použité literatury

- [1] KUKLÍK, Petr. *Dřevěné konstrukce*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Technická knižnice autorizovaného inženýra a technika. ISBN 80-867-6972-0.
- [2] JANKOVSKÝ, M. a spol. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita, 1999. ISBN 80-213-0559-2.
- [3] KULÍK, P., M. AUGUSTIN, K.A. MALO, V. ANGST, A. MATERNA a A. LOKAJ. Příručka 1: *Dřevěné konstrukce*. Leonardo da Vinci Pilot Project - Educational Materials for Designing and Testing of Timber Structures, 2008.
- [4] ZÁMOSTNÝ, Petr a Ladislav KURC. Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty. *Chemické listy*. 2011, (105), 458-466.
- [5] *Lesnická xylogologie: Chemické složení dřeva a kůry* [online]. [cit. 2017-04-14]. Dostupné z: https://akela.mendelu.cz/žcepl/inobio/inovace/Lesnicka_xylogologie/LEX_pr04-chemicke_slozeni.pdf
- [6] ARSENEAU, D.F. Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose. *Can. J. Chem.* 1971, **49**, 632-638
- [7] *Hoření dřeva a jeho ochrana proti ohni* [online]. In: . s. 1-11 [cit. 2017-03-30]. Dostupné z: http://drevari.humlak.cz/data_web/Data_skola/HUdrevna/12.pdf
- [8] LOWDEN, Laura Anne a Terence Richard HULL. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews* [online]. 2013 [cit. 2017-04-14]. Dostupné z: <http://www.firesciencereviews.com/content/2/1/4>
- [9] TERZI, Evren, S. Nami KARTAL, Robert H. WHITE, Katsumi SHINODA a Yuji IMAMURA. Fire performance and decay resistance of solid wood and plywood treated with quaternary ammonia compounds and common fire retardants. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2011, **69**(1), 41-51. DOI: 10.1007/s00107-009-0395-0. ISSN 0018-3768. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00107-009-0395-0>
- [10] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické listy*. 2015, , 679-686. [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf

- [11] HORACEK, H a R GRABNER. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds. *Elsevier Science Limited*. 1996, , 205-215. [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391096000456>
- [12] HANUSEK, Jiří. Iontové kapaliny: Nový směr v „zelené“ chemii. *Chemické listy* [online]. 2005, (99), 263-294 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: <http://chemicke-listy.cz/Bulletin/bulletin362/bulletin362.pdf>
- [13] FENG, Wen-quan, Yi-heng LU, Ying CHEN, Yu-wei LU a Tao YANG. Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids investigated by TG and FTIR techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, **125**(1), 143-154. DOI: 10.1007/s10973-016-5267-3. ISSN 1388-6150. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5267-3>
- [14] JAGADEESWARA RAO, Ch., R. VENKATA KRISHNAN, K. A. VENKATESAN, K. NAGARAJAN a T. G. SRINIVASAN. Thermochemical properties of some bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide based room temperature ionic liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009, **97**(3), 937-943. DOI: 10.1007/s10973-009-0193-2. ISSN 1388-6150. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0193-2>
- [15] MUHAMMAD, Ayyaz, M.I. Abdul MUTALIB, C.D. WILFRED, T. MURUGESAN a Amir SHAFEEQ. Thermophysical properties of 1-hexyl-3methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. 2008, , 1433-1438 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961408001079>
- [16] ESTAGER, Julien, Jean-Marc LÉVÊQUE, Giancarlo CRAVOTTO, Luisa BOFFA, Werner BONRATH a Micheline DRAYE. One-pot and Solventless Synthesis of Ionic Liquids under Ultrasonic Irradiation. *Synlett*. 2007, 2007(13), 2065-2068. DOI: 10.1055/s-2007-984881. ISSN 0936-5214. Dostupné také z: <http://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-2007-984881>
- [17] NOSKIEVIČ, Jaromír. *Kavitace*. Praha: Academia, 1969
- [18] MARTÍNEZ-PALOU, Rafael. Ionic liquid and microwave-assisted organic synthesis: a "green"and synergic couple. *Journal of the Mexican Chemical Society* [online]. 2007, (51), 252-264 [cit. 2017-04-30]. ISSN 1870-249X. Dostupné z: <http://www.jmcs.org.mx/PDFS/V51/N4/15-Palou.pdf>

- [19] MIYAFUJI, Hisashi a Yoshiyuki FUJIWARA. Fire resistance of wood treated with various ionic liquids (ILs). *Holzforschung*. 2013, **67**(7), -. DOI: 10.1515/hf-2012-0166. ISSN 1437-434x. Dostupné také z: http://www.degruyter.com/view/j/hfsg_hfsg.2013.67.issue-7_20130926114000/hfsg.2013.67.issue-7/hf-2012-0166/hf-2012-0166.xml
- [20] OHNO, Emiko a Hisashi MIYAFUJI. Reaction behavior of cellulose in an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *Journal of Wood Science*. 2013, **59**(3), 221-228. DOI: 10.1007/s10086-013-1322-x. ISSN 1435-0211. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10086-013-1322-x>
- [21] MIYAFUJI, Hisashi, Kenji MIYATA, Shiro SAKA, Fumio UEDA a Midori MORI. Reaction behavior of wood in an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *Journal of Wood Science*. 2009, **55**(3), 215-219. DOI: 10.1007/s10086-009-1020-x. ISSN 1435-0211. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10086-009-1020-x>
- [22] YOKOO, Teruaki a Hisashi MIYAFUJI. Reaction behavior of wood in an ionic liquid, 1-ethylpyridinium bromide. *Journal of Wood Science*. 2014, **60**(5), 339-345. DOI: 10.1007/s10086-014-1409-z. ISSN 1435-0211. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10086-014-1409-z>
- [23] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká knihovna, Katedra anorganické chemie, 2011 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [24] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza: Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály*. Praha, 2012. Dostupné také z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDa.pdf>
- [25] SEILEROVÁ, Lenka, Hana BRUSOVÁ, Bohumil KRATOCHVÍL a Lukáš KREJČÍK. Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv. *Chemické listy* [online]. 2012, **106**, 890-894 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_890-895.pdf
- [26] *Thermogravimetric Analysis (TGA): Theory and Applications* [online]. In: . s. 1-235 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=5876b5fbcbd5c2fe1c4be189&assetKey=AS%3A449492081221632%401484178671185>
- [27] SALGADO, Josefa, María VILLANUEVA, Juan J. PARAJÓ a Josefa FERNÁNDEZ. Long-term thermal stability of five imidazolium ionic liquids. *Journal of Che-*

- mical Thermodynamics* [online]. 2013, (65), 184-190 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/275164418_Long-term_thermal_stability_of_five_imidazolium_ionic_liquids
- [28] KAMAVARAM, V. a Ramana G. REDDY. Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids. *International Journal of Thermal Science* [online]. 2008, (47), 773-777 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: http://www.academia.edu/5735935/Thermal_stabilities_of_di-alkylimidazolium_chloride_ionic_liquids
- [29] FOJTÁŠKOVÁ, Jana. *Iontové kapaliny s bis[(trifluormethyl)sulfonyl]imidovým aniontem*. Ostrava, 2015. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - TUO. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Pánek, CSc.
- [30] *EuroChem: Professional Chemistry Guide* [online]. 2006 [cit. 2017-04-14]. Dostupné z: http://archiv.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/o/navody/karl_fischer.htm
- [31] WICHTERLE, Kamil a Ivan KOUTNÍK. *Technologie a analýza paliv: Studijní opora* [online]. In: . VŠB-TUO, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2013 [cit. 2017-04-14]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/01_Procesni_inzenyrstvi/05_Technologie_a_analyza_paliv/Wichterle_Technologie_a_analyza_paliv.pdf

Seznam obrázků

Seznam obrázků

1	Průřez kmene stromu	12
2	Schéma složení dřeva	12
3	Prekurzory ligninu	13
4	Makromolekula celulózy	14
5	Struktura xylanu	14
6	Celkový mechanismus pyrolýzy dřeva	16
7	Klasická syntéza 1-butyl-3-methylimidazolium-hexafluorofosfátu	20
8	Princip kavitace	21
9	Znázornění iontové vodivosti (vlevo) a dipólové rotace (vpravo)	21
10	Chemická struktura 1-ethyl-3-methylimidazolium-chloridu	22
11	Průběh reakce celulózy s 1-ethyl-3-methylimidazolium-chloridu	23
12	Mikrovlnný reaktor pro kvarternizaci	32
13	Titrační systém TitroLine 7500 KF	33
14	Záznam průběhu titrace vzorku	34
15	Ukázka stanovení T_{onset} z TG křivky	35
16	Ukázka stanovení T_{peak} z DTG křivky	36
17	Roztoky IL v methanolu	38
18	Impregnované vzorky	38
19	Impregnované vzorky	38
20	Vliv délky alkylového řetězce na termickou stabilitu	40
21	Vliv kationtů na termickou stabilitu vzorků	41

Seznam tabulek

Seznam tabulek

1	Teplotní intervaly tepelné degradace dřeva [7, 8]	17
2	Přehled vybraných metod termické analýzy [25]	25
3	T_{onset} pro 1-hexyl-3-methylimidazoliové soli [15]	27
4	T_{onset} pro 1-n-butyl-3-methylimidazoliové soli v závislosti na aniontu [15] .	28
5	T_{onset} pro soli na bázi dimethylimidazolia v různých atmosférách [27] . . .	28
6	Krátkodobá termická stabilita $[C_4MIM]BF_4$ [14]	28
7	Dlouhodobá termická stabilita $[C_4MIM]BF_4$ [13]	29
8	Názvy a značení použitých iontových kapalin	30
8	Názvy a značení použitých iontových kapalin	31
9	Naměřené hodnoty obsahu vody	37
10	Charakteristické teploty T_{onset} a T_{peak}	39

Seznam zkratek

μg	mikrogram
ΔG	volná Gibbsova energie
ΔH	změna entalpie
ΔS	změna entropie
Br	brom
BF_4^-	tetrafluoroborát
$^\circ\text{C}$	stupeň celsia
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$	1-ethyl-3-methylimidazolium-bromid
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{BF}_4^-$	1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborát
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}$	1-ethyl-3-methylimidazolium-chlorid
$[\text{C}_4\text{DMIM}]\text{FAP}$	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)trifluorofosfát
$[\text{C}_4\text{DMIM}]\text{Tf}_2\text{N}$	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
$[\text{C}_4\text{Ch}]\text{Br}$	1-butylchinolinium-bromid
$[\text{C}_4\text{ICh}]\text{Br}$	1-butylisochinolinium-bromid
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$	1-butyl-3-methylimidazolium-bromid
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	1-butyl-3-methylimidazolium-chlorid
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{PF}_6$	1-butyl-3-methylimidazolium-hexafluorofosfát
$[\text{C}_4\text{MPY}]\text{Br}$	1-butyl-4-methylpyridinium-bromid
$[\text{C}_6\text{MIM}]$	1-hexyl-3-methylimidazolium
$[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$	1-hexyl-3-methylimidazolium-bromid
$[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Cl}$	1-hexyl-3-methylimidazolium-chlorid
$[\text{C}_6\text{PY}]\text{Br}$	1-hexylpyridinium-bromid
$[\text{C}_8\text{MIM}]\text{Br}$	1-oktyl-3-methylimidazolium-bromid
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Br}$	1-dodecyl-3-methylimidazolium-bromid
Cl	chlor
d	průměr
DBP^-	dibutylftalát
$[\text{DMIM}]\text{DMP}$	1,3-dimethylimidazolium-dimethylfosfát
DPA	deferenční tlaková analýza
DTA	diferenční termická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
EGD/EGA	detekce/analýza uvolněných plynů
ETA	emanační termická analýza
F	fluor
F	Faradayova konstanta
H_2O	voda

hm. %	hmotostní procenta
HMS	termomikroskopie
HSO_4^-	hydrogensíran
I	jod
I	proud
IL	iontové kapaliny
ICTA	International Confederation for thermal Analysis
K	Kelvin
m	množství vyloučené látky
M	molární hmotnost
min	minuta
mm	milimetr
N_2	dusík
-O-CH ₃	methoxylová skupina
OAc ⁻	acetát
obj. %	objemová procenta
PF_6^-	hexafluorofosfát
RN	imidazol
$[\text{RNH}]\text{SO}_4\text{CH}_3$	imidazolmethylsulfát
RTILs	room temperature ionic liquids
s	sekunda
SbF_6^-	hexafluoroantimoničnan
SO_2	oxid siřičitý
t	čas
T	termodynamická teplota
T_{onset}	teplota počátku rozkladu
T_{peak}	teplota maxima/minima píku
TBBPA	tetrabrombisfenol A
TD	termodilatometrie
Tf_2N^-	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
TfO^-	trifluoromethylsíran
TG	termogravimetrie
TGA	termogravimetrická analýza
TMA	termomechanická analýza
TOS^-	tosylát
UV spektroskopie	ultrafialová spektroskopie
W	Watt
z	počet vyměňovaných nábojů